

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-235577

(43)公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51)Int.Cl.^a

識別記号

F I

B 0 9 C 1/02

B 0 9 B 3/00

3 0 4 K

1/08

A 6 2 D 3/00

Z A B

A 6 2 D 3/00

Z A B

B 0 9 B 3/00

Z A B

B 0 9 B 3/00

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-367177

(71)出願人 000224798

(22)出願日 平成9年(1997)12月25日

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(31)優先権主張番号 特願平9-365260

(72)発明者 伊藤 裕行

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

(32)優先日 平9(1997)12月19日

和鉱業株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(72)発明者 川上 智

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸岡 政彦

(54)【発明の名称】 土壌の無害化処理方法

(57)【要約】

【課題】 有機塩素系化合物で汚染された土壌について、地下水水位以下の飽和帯のみならず地下水水位以上の不飽和帯の土壌あるいは掘削土壌を対象として、比較的安価で、かつ従来と比較して少量の鉄材単味で、短期間において常温で無害化処理できる方法を提供する。

【解決手段】 鉄粉を還元剤として土壌に高圧媒体と共に地中散布するまたは土木機械等を利用して機械的に混合する等の手段で添加・混合する方法とする。好ましくは、鉄粉は、0.1重量%以上の炭素を含有し、50重量%以上が150 μ mのふるいを通過する粒度をもち、また、500cm²/g以上の比表面積を有しており、土壌に対して0.1~10%の範囲で添加される方法とする。前記鉄粉として海绵状鉄粉を用いることにより効率的に目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 地下水水位より深部に位置する土壤又は地下水水位より浅部に位置する土壤又は掘削した土壤であって且つ有機塩素系化合物で汚染された土壤に、鉄粉を添加・混合することにより、前記有機塩素系化合物を分解して前記土壤を浄化することを特徴とする土壤の無害化処理方法。

【請求項 2】 前記鉄粉は、0.1 重量%以上の炭素を含み且つ $500 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有すると共に 50 重量%以上が $150 \mu\text{m}$ のふるいを通過する粒度を有し、前記土壤に対して 0.1~10 重量%の範囲内で添加されることを特徴とする請求項 1 記載の土壤の無害化処理方法。

【請求項 3】 前記鉄粉は海綿状鉄粉であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の土壤の無害化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機塩素系化合物で汚染された土壤の浄化技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体工場や金属加工工場等において脱脂溶剤として過去より多量に使用され、使用後排出されあるいは投棄されてきたトリクロロエチレン等有機塩素系化合物が、土壤または地下水を汚染した状態で蓄積され、工場跡地の再利用や周辺地域の土地開発に障害をもたらし、また、その蓄積有機塩素系化合物による地下水の汚染がこの地下水利用上の障害になる等大きな社会問題となっている。

【0003】 このような有機塩素系化合物による汚染水を鉄系金属還元剤で処理し、汚染物質を分解させ無害化する方法については、例えば、特公平 2-49158 号公報、特公平 2-49798 号公報、特許第 2636171 号公報、特表平 5-501520 号公報および特表平 6-506631 号公報に開示されている。

【0004】 特公平 2-49158 号公報の方法は、被処理水即ち難分解性ハロゲン化炭化水素含有水を pH 6.5~9.5 に調整したのち鉄等卑金属系還元剤により還元処理する方法であり、特公平 2-49798 号公報の方法は、有機化合物を有する被処理水を金属系還元剤により無害化処理するにあたり、予め被処理水を pH 6.5 以上とし、還元性物質により酸化還元電位を下げ酸化性物質を除去しておく方法であり、特許第 2636171 号公報の方法は、有機ハロゲン化合物を含有する汚染水に水素を供給して溶存酸素を除いた後、鉄等金属を担持した活性炭等担体物質に接触させて還元処理を行う方法である。

【0005】 また、特表平 5-501520 号公報の方法は、ハロゲン有機汚染物質による汚染地下水の浄化方法として、酸素が遮断された環境の下で、汚染地下水を鉄粒子等金属体からなる透過性の地中層に通して汚染物

質の分解を行わせる方法であり、さらに、特表平 6-506631 号公報の方法は、同様の汚染地下水の浄化方法として、汚染地下水を地中に形成した活性炭等吸着物質と鉄ヤスリ屑等金属粒子からなる混合物による透過性の層を通過させることで、汚染物質の吸着・分解を行わせる方法である。

【0006】 その他、汚染地下水については、この汚染地下水を土壤外に抽出して無害化処理する真空抽出法や揚水曝気法等があり、また、土壤については、土壤を掘削して加熱処理によって無害化する熱脱着法および熱分解法が知られ、さらにまた、土壤または地下水中の汚染物質を分解して無害化する方法として、微生物を利用したバイオレメディエーション法による浄化法が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公平 2-49158 号公報、特公平 2-49798 号公報および特許第 2636171 号公報の発明方法は、いずれも用水あるいは工場排水を処理対象としているもので、汚染地下水の処理には面倒な汚染水の排水作業が前提となり、また、汚染水について pH 調整および他の還元物質や水素ガスの供給等による溶存酸素の除去操作を必要としているので、汚染された土壤または地下水の原位置処理には適用し難く、さらに、鉄還元剤を活性炭等に担持させて用いる等コストの点からも不利な面が多い。

【0008】 また特表平 5-501520 号と特表平 6-506631 号の発明方法は、地下水を対象とした原位置処理法でもあるが、汚染地域を流れる地下水流による下流域への汚染拡散防止を主な目的としており、汚染地域自体の無害化を目的としたものではない。さらに、金属還元剤を活性炭による吸着剤と併用する、また鉄の層が地下水中の炭酸塩イオンと反応して生成した炭酸鉄 (FeCO_3) により閉塞し、そのため定期的に交換を必要とする等コストの点から不利な面が多い。即ち、有機塩素系化合物で汚染された土壤および土壤中の汚染水の無害化処理に関して、従来の技術の場合、次のような問題があった。

【0009】 (1) 真空抽出・揚水ばっき等で汚染物質を含む土壤ガス・地下水を地中より抽出、揚水する方法では、土壤ガス、抽出水について汚染物質除去および分解のため活性炭や分解剤を使用するにあたり地上に設備を設け、抽出、揚水して発生した汚染物質を無害化処理を行う等、高コストな別途処理を必要としている。また、土壤そのものを浄化するものでないので、前記したような土地開発上の障害を除く等の目的は達成できず、十分な無害化処理方法とはいえない。

【0010】 (2) 鉄等金属系還元剤による地下水浄化法は、飽くまでも地下水を対象とするものであり、汚染地下水の拡散は防げても、土壤自体の汚染を浄化するものではなく、したがって、地下水の水位以上の不飽和帯あ

るいは掘削後の土壌の浄化に適用できないので、上記方法と同様に十分な無害化処理方法とはいえない。また、本法は地下水の通過性を良くし、かつ上述したような閉塞の問題を避けるために、粒度の大きい鉄を使用する。そのため反応性が悪く使用量が多くなるためコスト面でも不利がある。

【0011】(3) 掘削土壌を高温で熱分解する方法では、土壌を加熱処理する大がかりな設備が必要であり、かつ土壌粒子自体が熱により変質し、例えば、構造物を支持する、生物を生息させるといった土壌の機能が著しく損なわれるため、処理後の土壌の再利用が難しくなる。

【0012】(4) バイオレメディエーション法では、各々の土壌のもつ特性により全ての土壌に適応可能なわけではなく、又、可能であったとしても微生物作用によるため反応が遅く、長期の処理期間を必要としている。

【0013】従って、本発明は、地下水水位以下の飽和帯の土壌のみならず、地下水水位以上の不飽和帯の土壌あるいは掘削後の土壌を含む土壌全般を処理対象とすることができ、有機塩素系化合物で汚染された土壌について比較的安価な鉄材のみの還元剤により、短期間で、且つ、常温で汚染物質を分解できる土壌の無害化処理方法の提供を目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明は、地下水水位より深部に位置する土壌又は地下水水位より浅部に位置する土壌又は掘削された土壌であり且つ有機塩素系化合物で汚染された土壌に、鉄粉を添加・混合することにより、前記有機塩素化合物を分解して土壌を浄化する土壌の無害化処理方法を、また、前記鉄粉は、0.1重量%以上望ましくは0.2重量%以上の炭素を含み且つ500 cm²/g以上望ましくは2,000 cm²/g以上の比表面積を有すると共に50重量%以上が150 μmのふるいを通過する粒度を有し、前記土壌に対して0.1～10重量%の範囲内で添加されるところの土壌の無害化処理方法を、そしてまた、前記鉄粉が海绵状鉄粉であるところの土壌の無害化処理方法を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペンなどの揮発性有機塩素系化合物や、PCB、ダイオキシン類などの有機塩素系化合物により汚染された土壌を浄化の対象とし、これらの有機塩素系化合物を、脱塩素あるいは脱塩化水素作用により分解させ無害化することを特徴としている。

【0016】汚染土壌の浄化に用いる鉄粉は、炭素量が

0.1重量%以上であり、殆どの普通鋼成分及び普通鋳鉄成分のものが含まれる。炭素量が0.1重量%より低いと汚染物質の分解速度が遅くなり実用的ではない。また、鉄粉の粒度は目開き150 μmのふるいを全体の50重量%以上が通過するように調整されたものを用いる。これより粗い粒度の鉄粉を用いれば、汚染物質の分解速度が低下すると共に、鉄粉の利用効率が低下し、より多くの鉄粉添加量を強いられるため、経済的に不利となる。

【0017】土壌に添加する鉄粉の形状としては、汚染物質との接触面積を大として反応効率を高める点から比表面積が500 cm²/g以上のものが用いられるが、このような比表面積の大きいものは海绵状鉄（スポンジ鉄）によって容易に得ることができる。また、同時に鉄粉としては、汚染物質との反応性を高める点で、結晶成長度が低く、結晶構造としてパーライト組織が存在するものが望ましい。土壌への鉄粉の添加量は、土壌の湿重量に対して、0.1～10重量%の範囲とする。0.1重量%よりも添加量が少ないときには分解速度が著しく低下し、10重量%以上の多量の添加量では、経済的に不利となる。

【0018】鉄粉を土壌に添加して混合するには、原位置処理の場合、空気または水等による高圧媒体を利用して地中に散布する方法または地盤改良工事で利用される土木機械を用いて機械的に掘削混合する方法がとられる。掘削処理の場合は、ニーダー、ミキサー、ブレンダー等の混合装置の利用も可能である。

【0019】なお、鉄粉は表面が酸化されることで徐々に不働態化して反応力が低下するので、鉄粉による汚染物質の分解作用を助けるために、鉄粉を混合した後の土壌に対して新たな酸素あるいは酸化性物質の供給が行われないように注意する必要がある。即ち、原位置処理または掘削後処理において、土壌表面が新たな外気と直接接触しないようにすることが望ましい。

【0020】以上のような土壌処理を行うことにより、2～3か月で土壌の汚染に係る環境基準（平成3年8月23日環告、改正、平5環告19、平6環告5・環告25、平成7年環告19）以下まで土壌を無害化することができる。

【0021】

【実施例】実施例1～4のサンプルの調整は、内径100 mm×高さ500 mmの塩化ビニル製の光を透さない容器に、トリクロロエチレンで汚染された土壌と所定割合の鉄粉とを混合して作成した試料を封入した。さらに容器下部から150 mmまでは蒸留水を添加して地下水水位以下の土壌に相当する飽和帯を再現し、上部350 mmは地下水水位以上の土壌に相当する不飽和帯を再現した。

【0022】試料は、前もって予定されるサンプルの数だけ容器を用意して作成し、所定期間常温で放置した

後、各容器ごとにサンプリングを行った。サンプルは筒型のサンプラーを用いて容器最上部から最下部まで棒状に採取したので、サンプル中には、飽和帯土壌と不飽和帯土壌の両方が含まれている。鉄粉は同和鉄粉工業

(株)製、海綿状鉱石還元鉄粉(E-200)を原料として還元精製、焼結、粉碎、ふるい分けの操作により所定の物性値に調整したものをを用いた。

【0023】トリクロロエチレンの分析方法について、今回は当該鉄粉が有機塩素化合物を分解している状況をより完全に把握するため環境基準に準拠した方法ではなく、土壌中の水分含有量を測定し、土壌乾量に対するトリクロロエチレン濃度を求める方法によった(本方法は、社団法人日本環境測定分析協会発行「環境と測定技術」Vol.16, No.15, 1989, 31-34に記載の方法に準ずる)。

【0024】尚、土壌環境基準は土壌重量の10倍量の

鉄粉の粒度によるトリクロロエチレンの経時変化

(単位: ppm)

	開始時	30 日後	60 日後	90 日後
鉄粉無添加	8.0	7.5	7.3	6.9
鉄粉: 300 μm	7.8	5.0	3.3	2.5
鉄粉: 150 μm	8.2	2.2	0.45	0.11

この結果から、鉄粉の粒度は50重量%以上が150 μm のふるいを通過する微粒側の粒子であることが望ましいことがわかる。

【0027】〔実施例2〕鉄粉の土壌への添加割合を変えてトリクロロエチレンの分解状況を調べた。鉄粉は、炭素含有量が0.2重量%、比表面積は2,000 cm^2/g のものとし、粒度としては、50重量%以上が1

水への溶出値(mg/l)で示される。よって、土壌環境基準値(mg/l)の10倍値以下の含有量値(mg/kg)であれば土壌環境基準を満たすと判断できる。

【0025】〔実施例1〕鉄粉の粒度を変えて土壌中のトリクロロエチレンの分解状況を調べた。鉄粉には、炭素含有量が0.2重量%、比表面積が2,000 cm^2/g のものを用い、土壌に対する添加量を0.2重量%とし、土壌に鉄粉を加えなかった場合と、土壌に50重量%以上が300 μm のふるいを通過する粒度の鉄粉を加えた場合と、土壌に50重量%以上が150 μm のふるいを通過する粒度の鉄粉を加えた場合についてトリクロロエチレンの分解状況を調べた。結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

50 μm のふるいを通過するものを用い、鉄粉を土壌に添加しない場合と、鉄粉を0.03重量%、0.1重量%及び1.0重量%の割合で添加した場合についてトリクロロエチレンの分解状況を調べた。結果を表2に示した。

【0028】

【表2】

鉄粉の添加割合によるトリクロロエチレンの経時変化

(単位: ppm)

	開始時	30 日後	60 日後	90 日後
鉄粉無添加	7.5	7.2	7.2	6.8
添加割合: 0.03%	8.1	7.2	6.3	5.5
添加割合: 0.1 %	7.0	2.5	0.90	0.29
添加割合: 1.0 %	7.3	0.82	0.06	0.01

この結果から、鉄粉の土壌への添加割合としては少なくとも0.1重量%の場合が望ましいことがわかる。

【0029】〔実施例3〕鉄粉の炭素含有量を変えてトリクロロエチレンの分解状況を調べた。鉄粉には、比表

面積が2,000 cm^2/g のものを用い、土壌に対する添加割合を0.2重量%とし、粒度としては50重量%以上が150 μm のふるいを通過するものを用い、炭素含有量が0.005重量%、0.05重量%、0.1

重量%及び0.2重量%の鉄粉について、トリクロロエチレンの分解状況を調べた。結果を表3に示した。

【0030】

【表3】

鉄粉の炭素含有量によるトリクロロエチレンの経時変化

(単位: ppm)

	開始時	30日後	60日後	90日後
炭素含有量: 0.005 %	8.0	7.5	6.2	4.5
炭素含有量: 0.05 %	7.8	6.0	4.4	3.6
炭素含有量: 0.1 %	6.9	2.8	0.89	0.29
炭素含有量: 0.2 %	8.1	2.4	0.45	0.13

この結果から、鉄粉としては炭素含有量が0.1重量%以上のものが望ましいことがわかる。

【0031】〔実施例4〕単位重量当たりの表面積即ち比表面積の異なる鉄粉についてトリクロロエチレンの分解状況を調べた。鉄粉には、炭素含有量が0.2重量%で、粒度としては50重量%以上が $150\mu\text{m}$ のふるいを通過する粒度分布のものをを用い、土壌への添加割合は

0.2重量%とし、鉄粉の比表面積を $300\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $500\text{cm}^2/\text{g}$ および $2,000\text{cm}^2/\text{g}$ とした場合のトリクロロエチレンの分解状況を調べた。結果を表4に示した。

【0032】

【表4】

鉄粉の比表面積によるトリクロロエチレンの経時変化

(単位: ppm)

	開始時	30日後	60日後	90日後
比表面積: $300\text{cm}^2/\text{g}$	6.1	3.0	1.6	0.70
比表面積: $500\text{cm}^2/\text{g}$	5.9	2.1	0.78	0.29
比表面積: $2000\text{cm}^2/\text{g}$	6.1	1.8	0.50	0.18

この結果から、鉄粉の比表面積は少なくとも $2,000\text{cm}^2/\text{g}$ のものにおいて顕著な効果が得られることがわかる。

【0033】以上のように、有機塩素化合物分解に必要な鉄粉とは、鉄粉中の炭素含有量が0.1重量%以上で、 $150\mu\text{m}$ のふるいを50重量%以上が通過する粒度分布を有し、比表面積としては $500\text{cm}^2/\text{g}$ 以上特には $2,000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上で、且つ、土壌に対して土壌の0.1重量%乃至10重量%の割合で添加することにより従来には見られない顕著な効果を得ることが

【0034】〔実施例5〕

土壌の含水率(%)の違いによるトリクロロエチレンの分解状況

乾燥状態の異なる不飽和帯土壌を再現した試験を行った。 100ml ガラスバイアルびんに、乾燥土壌:40g、トリクロロエチレン4g、鉄粉E-200:1gおよび添加量を変化させて水を加え混合した後放置し、ヘッドスペース中のTCE濃度変化を測定した。

【0035】

【表5】

水分(%)	反応期間(日)	
	3日	12日
① 1%	96.3	92.1
② 5%	34.2	0.5
③ 10%	31.5	0.3

上記試験結果より、飽和帯の存在しない系でも土壌中の水分量が5%以上あれば当該方法によるトリクロロエチレンの分解が効果的に進行することが判明した。

【0036】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば従来方法では処理対象外となっていた有機塩素系化合物で汚染された土壌について、地下水水位以下の飽和帯の土壌のみならず地下水水位以上の不飽和帯の土壌および掘削土壌をも対象とし、鉄粉の炭素成分、形状、寸法を規制し、

また、土壌への添加量を規制するのみで、比較的安価で、かつ従来と比較して少量の鉄粉単味の添加混合という簡便な常温処理方法により、短期間で環境への影響の

ない状況にまで汚染物質を分解し無害化できるという効果が得られる。さらに、鉄粉として海綿状鉄粉を利用することで、前記効果を容易に得ることができる。